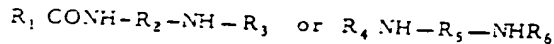


RECORDED

JAPAN  
GROUP  
CLASS

167

15663/68 Hydrophobic textile materials are dyed using a diazoamino cpd. stabilised with a substituted diamine of the formula:-



特 類 昭 36-2463

主 類 昭 36. 7. 8

審 判 昭 40-753

発 明 者 野田政次郎

京都市右京区桂木の7

同 西川正夫

京都市左京区下鴨北園町3の42

同 益田恭

京都市東山区山科上野御所内町9の3

同 米田徳三

京都市右京区桂市の前町17の2

出 願 人 明成化学工業株式会社

京都市右京区西京原中沢町1

代 表 者 貴志久太郎

代 理 人 井理士 新美芳太郎 外1名

(where  $R_1, R_3, R_4$  and  $R_5$  are each H, phenyl, alkyl or naphthyl; and  $R_2$  and  $R_6$  are phenylene or alkylene), in the presence of a conventional coupling component. The product is used for dyeing polyamides, polyesters and polyacrylonitrile textiles to dark and fast shades. 7.5.61. (Non-Con) MEISEI CHEMICAL INDUSTRY CO LTD. (1.7.68)

割にはヒドロキシエチル基が親水性基として選んでいる為に成功したことを知り、そこでポリアクリロニトリルやポリエステル繊維用の安定化剤は、親水基の代りに如何なる基を導入すべきかを研究した。かくして、高温染色法に充分な得る強力な安定化剤で、疎水性合成繊維によく吸収染着し得るものとして置換アミン、置換ジアミン誘導体を見出したのである。そして上に一般式 1, 2 で示したとき化合物を安定化剤として利用し、種種、合成繊維の染色法を研究した。これらの研究中われわれは予想以上の好結果と、これまでの染色法に見られなかつた利点を発見したのであつた。

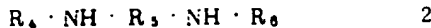
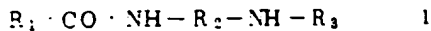
即ち適当な組合せによつて得られた置換アミノ基を有するジアゾアミノ化合物とカップラーであるナフトール AS 類をポリエステル繊維に対して高温染色機で吸収せしめるだけで、繊維中において、熱エネルギーだけにより自動的に活性化させてカップリング反応を完了するのである。これらは従来法のごとく、セルロース繊維に吸収せしめた後で、別に酸性発色（俗に中性発色法という方法もあるが、これは潜在酸を利用しているから酸性発色法と同一である）という一工程を必要とするのに比べて一大利点ということが出来る。

これら一連の研究によつてわれわれは合成繊維染色用のジアゾアミノ化合物によつて具えるべき性質を次のごとく要約することが出来た。

- その化合物全体の合成繊維に対する親和力が適当であり、慣用の染色法によつて充分染色されるよう、水に対する溶解度を減じ、水中に微分散し得るものであること、
- 得られたジアゾアミノ基が100℃以上、例えば120-130℃の高温染色に充分堪え、途中で分解を起さぬ程度安定であること
- 高温染色中にジアゾアミノ基が好ましくない

#### 発明の詳細な説明

本発明は別に水溶性ならしめるごとく置換基を有する置換ジアミンより得られるジアゾジアミノ化合物を安定化ジアゾ化合物として、カップラーと共に疎水性合成繊維に高温吸収せしめ、同時に発色せしめる新しい疎水性合成繊維の高温アゾニック染色法であつて、その目的とする所は、安価にして美麗、堅牢なるアゾニック染料を、簡便なる方法によつて疎水性合成繊維に濃染せしめるに在る。なお、ここにいう置換ジアミンとは、次の一般式に示されるものである。



ここに、 $R_1, R_3, R_4, R_6$ は水素、フェニル、アルキル、ナフチル、 $R_2, R_5$ は、フェニレン、アルキレンを表わす。

ジアゾアミノ型安定化ジアゾ化合物の応用は、セルロース繊維の染色以来数十年を経て益々盛んであるが、このタイプの合成繊維への応用については、各方面より強い要望があるにも拘らず、いまだ満足した例を知らない。

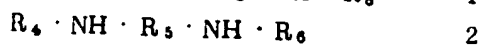
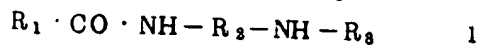
数年前特許公報特公昭31-10338号において、ドイツのヘキスト社はジエタノールアミン

## 疎水性合成繊維の安定ジアゾアミノ化合物染色法

特 願 昭 36-24637  
 出 願 日 昭 36. 7. 8  
 審 判 昭 40-753  
 発 明 者 野田政次郎  
 同 京都市右京区桂木の下町1の66  
 同 西川正夫  
 同 京都市左京区下鴨北園町3の42  
 同 益田恭  
 同 京都市東山区山科上野御所内町9  
 同 の3  
 同 米田徳三  
 出 願 人 京都市右京区桂市の前町17の2  
 明成化学工業株式会社  
 京都市右京区西京極中沢町1  
 代 表 者 貴志久太郎  
 代 理 人 弁理士 新実芳太郎 外1名

## 発明の詳細な説明

本発明は別に水溶性ならしめるごとき置換基を有する置換ジアミンより得られるジアゾジアミノ化合物を安定化ジアゾ化合物として、カップラーと共に疎水性合成繊維に高温吸収せしめ、同時に発色せしめる新しい疎水性合成繊維の高温アゾイック染色法であつて、その目的とする所は、安価にして美麗、堅牢なるアゾイック染料を、簡便なる方法によつて疎水性合成繊維に濃染せしめるに在る。なお、ここにいう置換ジアミンとは、次の一般式に示されるものである。



ここに、 $R_1, R_3, R_4, R_6$ は水素、フェニル、アルキル、ナフチル、 $R_2, R_5$ は、フェニレン、アルキレンを表わす。

ジアゾアミノ型安定化ジアゾ化合物の応用は、セルロース繊維の染色以来数十年を経て益々盛んであるが、このタイプの合成繊維への応用については、各方面より強い要望があるにも拘らず、いまだ成功した例を知らない。

数年前特許公報特公昭 31-10338号において、ドイツのヘキスト社はジエタノールアミン

やメチルエタノールアミン等を安定剤として用いる方法を提案した。これは単にビニロン、ナイロン、セルコース、アセテートにおいて染色することが出来たが、それにより疎水性の強いポリアクリルニトリルやポリエステル繊維には全く吸収されないのであつた。

われわれは以上の経緯より、セルコース繊維用の安定化剤にはスルホン基、カルボキシル基が、またビニロン、ナイロン、アセテート用の安定化剤にはヒドロキシエチル基が親水性基として適している為に成功したことを知り、そこでポリアクリルニトリルやポリエステル繊維用の安定化剤は、親水基の代りに如何なる基を導入すべきかを研究した。かくして、高温染色法に充分たえ得る強力な安定化剤で、疎水性合成繊維によく吸収染着し得るものとして置換アミン、置換ジアミン誘導体を見出したのである。そして上に一般式 1, 2 で示したとき化合物を安定化剤として利用し、種種、合成繊維の染色法を研究した。これらの研究中われわれは予想以上の好結果と、これまでの染色法に見られなかつた利点を発見したのであつた。

即ち適当な組合せによつて得られた置換アミノ基を有するジアゾアミノ化合物とカップラーであるナフトール AS 類をポリエステル繊維に対して高温染色機で吸収せしめるだけで、繊維中において、熱エネルギーだけにより自動的に活性化させてカップリング反応を完了するのである。これらは従来法のごとく、セルロース繊維に吸収せしめた後で、別に酸性発色（俗に中性発色法という方法もあるが、これは潜在酸を利用しているから酸性発色法と同一である）という一工程を必要とするのに比べて一大利点ということが出来る。

これら一連の研究によつてわれわれは合成繊維染色用のジアゾアミノ化合物にとつて具えるべき性質を次のごとく要約することが出来た。

- a その化合物全体の合成繊維に対する親和力が適当であり、慣用の染色法によつて元分染色されるよう、水に対する溶解度を減じ、水中に微分散し得るものであること、
- b 得られたジアゾアミノ基が100℃以上、例えば120-130℃の高温染色に元分堪え、途中で分解を起さぬ程度安定であること
- c 高温染色中にジアゾアミノ基が好ましくない

方向へ分子内転移を起さぬこと。

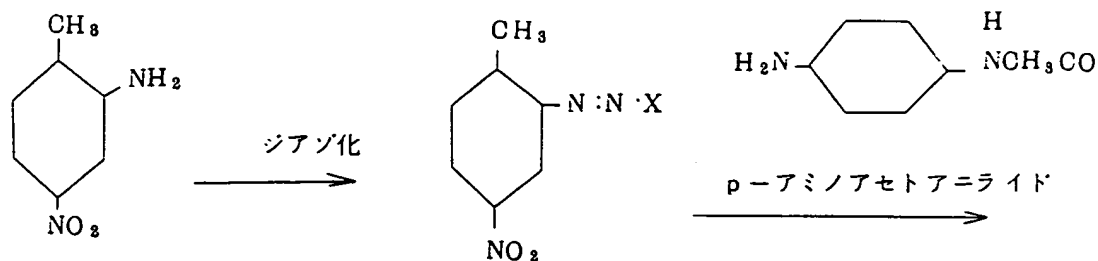
d 以上のごとく安定なジアゾアミノ化合物にして、120℃-130℃で合成繊維に吸収された後は、カップラーであるナフトールAS類と速かにカップリング反応を起して、堅牢、美麗なる色素を発色すること、

この中aに関する条件としては上にも述べたごとく、置換アミンまたは置換ジアミンを利用することによって、これまで不可能視されていた安定ジアゾアミノ化合物の合成繊維への染色の可能性を発見した。

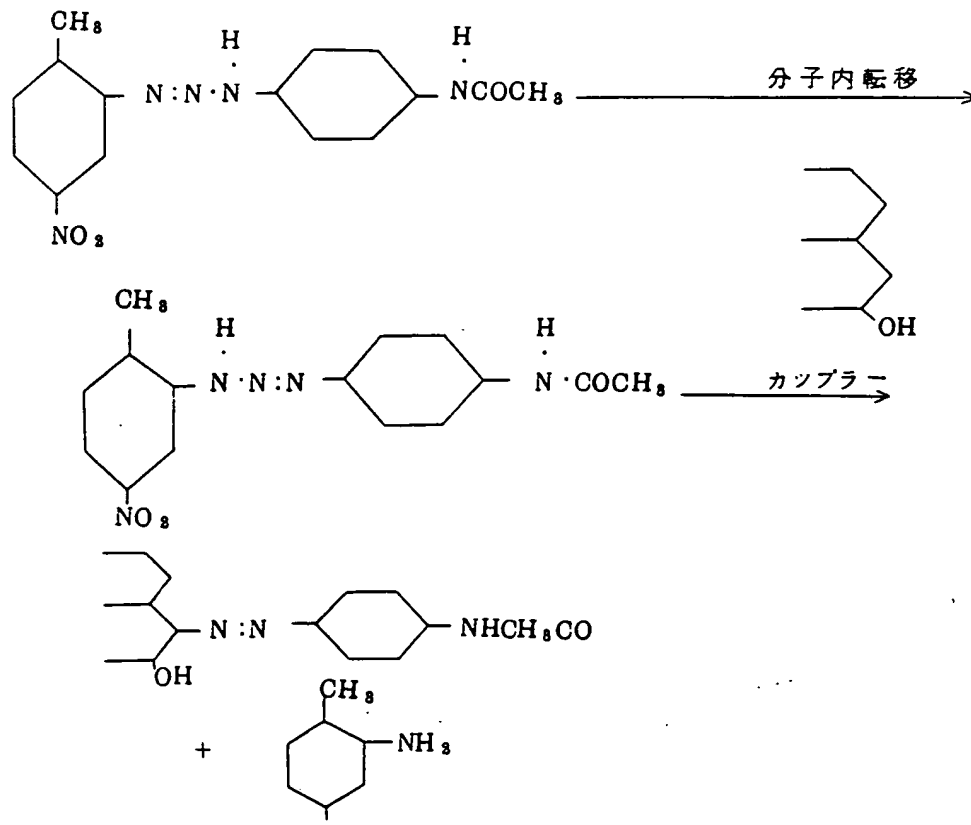
次にbについては、一般に置換芳香族、脂肪族ジアミン類が有効で、希れに置換アミン類が使用できることを知った。

cについては最も難しい点で、これまでの経験よりしても、ジアゾアミノ基の分子内における転移

の原因となるのは、ニトロ基などの陰性原子団で、逆にこれを妨げるものとして、カルボン酸、スルホン酸が挙げられる。しかし前者はアゾニック成分中の助色団として不可欠のものであるし、後者は従来の親水性繊維の染色には好都合であつたが、疎水性の高い新しい合成繊維の染色には全く邪魔なものということが出来る。従つてわれわれはこのような分子内転移を起し易いニトロ基の性質を逆に利用した。即ち、含ニトロ基ベースをジアゾ化し、置換芳香族ジアミンに反応せしめてジアゾアミノ結合せしめ、ここで分子内転移により置換ジアミンをジアゾ化して含ニトロ基ベースで安定化せしめたと同じ化合物を得、これをもつて合成繊維に吸収染着せしめ、カップラーにカップリングせしめるのである。これを図解的に示せば、例えば



(スカーレットGベース)



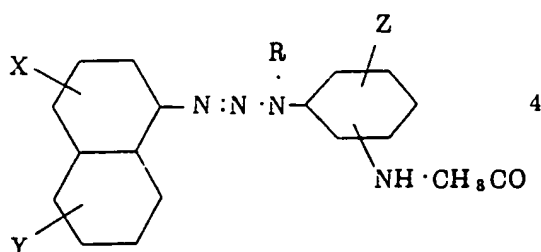
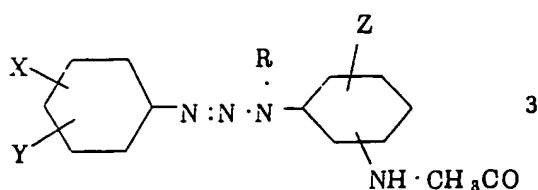
最後のdについては一般に120℃-130℃の高温染色法によつては以上の項で見出された適当化合物はほぼ完全に反応、発色することを確認し得た。

また、高温染色法の一変形とも見られる米国デュポン社により開発せられたサーモゾール法にもこの種ジアゾアミノ化合物を応用することが出来るが、この場合は反応時間が比較的短い為発色がやや遅れ勝ちになるものがある。そのような場合は時間を幾分か延長するか、または処理温度を少し高く、180℃に位にすると容易に発色せしめることが出来る。しかし一般には安定度を保護する為にアムモニアのごとき揮発性アルカリを加える場合が多く、潜在酸を加えて反応を促進せしめる必要はないのである。

以下実施例によつて詳細に説明する。

A アミノ・アセトアニライド類を安定化剤として用いる例

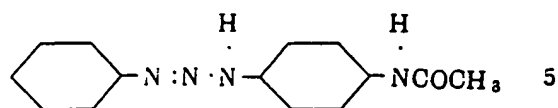
これは一般式



(ここにR=水素、短鎖アルキル、X, Y=ハロゲン、ニトロアルキル、アルコキシ、水素、Z=水素、アルキル、ハロゲン、アルコキシ、酸アミド)で示される。この種類の特徴は高温染色によつてジアゾアミノ基の転移が起り、アミノアセトアニライド類とカップラーとの間にカップリング反応が起るのである。

#### 実施例 1

次の構造式で示される化合物を合成する。



即ち、アニリン93部を水200部と混合、氷1000部を加えて0℃とし濃塩酸300部を加

え、攪拌、溶解、亜硝酸ソーダ69部を30%の水溶液として0℃-2℃にて加え、30分間0℃-5℃に保ちジアゾ化を完了する。過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて消し、次の反応に用いる。一方p-アミノアセトアニライド150部を熱水3000部に溶解し、冷水2000部を加え、さらに氷2000部を追加し、5℃±3℃に保ち、結晶酢酸ソーダ300部を加え、5℃±3℃にて上記ジアゾ化合物水溶液を約1時間要して注加し、3時間この温度に保つ。かくしてジアゾ化反応が消失するからソーダ灰110部を30%水溶液として加え、明らかなるアルカリ性とし、60℃-70℃で1時間加熱して析出したるジアゾアミノ化合物を濾別、洗浄、乾燥する。かくして上記の構造式で示される安定なるジアゾアミノ化合物250部(98%対理論収率)が得られる。上記アニリン93部の代りに、m-クロルアニリン127部、2-メチル-5-クロルアニリン141部、2-メトキシ-5-クロルアニリン157部、2-メトキシ-4-ニトロアニリン136部、2-メチル-5-ニトロアニリン152部を、それぞれジアゾ化して上記と同様の方法により、相当する安定なジアゾアミノ化合物を高収率で得ることが出来る。

以上のごとくして得られた5化合物ならびにその同族誘導体の染色法は次の通りである。

上記化合物5	5%
ナフトールAS-D	5%
分散剤、(例えばナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物)	2%
アンモニア水(25%)	2g/l

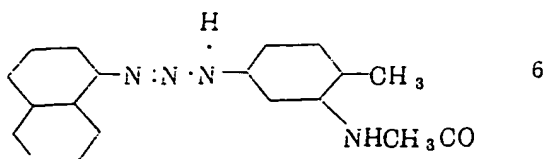
を調整し、浴比1:30で、ジャクソン式高温染色機中においてポリエステル繊維ルーズを染色する。温度を常温より30分かかつて130℃まで上げ、130℃にて約1時間染色を行う。冷却、水洗する。なお、後処理として次の処方によりリダクションクリアリングを行うことは慣用の通りである。

両性界面活性剤	0.2g
苛性ソーダ	0.5g
ハイドロサルファイトコンク	0.5g/l

15分間95℃で処理。このようにして、美麗、堅牢なる青赤色の濃色染色が得られる。

#### 実施例 2

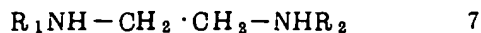
下記に示す構造式の化合物を合成する。



即ち $\alpha$ -ナフチルアミン143部を熱湯5000部に入れ、良好な攪拌の下に濃塩酸300部を加え溶解後放冷せしめ、氷1000部を加え、亜硝酸ソーダ70部、氷水5000部にてジアゾ化する。別に2-メチル-5-アミノ-アセトアニライド164部を熱湯3000部に溶解後、氷1000部氷3000部を加えて0℃とし、酢酸ソーダ300部を加え、5℃±3℃にて上のジアゾ化合物水溶液を1時間かかつて注加する。その後この温度3時間攪拌後ソーダ灰100部を含む30%水溶液を加えてアルカリ性とし、1時間かかつて70℃にまで温め、ジアゾアミノ化合物を濾別、水洗、乾燥、乾燥すると上記の構造式6で示される化合物274部(99%対理論収率)を得る。なお、2-メチル-5-アミノ-アセトアニライドの代わりに3-メチル-6-アミノアセトアニライドを用いても同様の安定なジアゾアミノ化合物を得ることが出来る。

B エチレンジアミン類を安定化剤として用いる例、

一般式



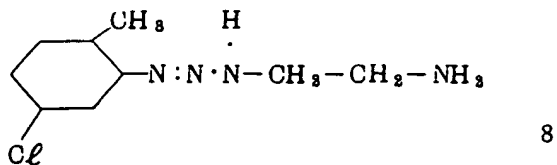
(ここに、 $R_1$ =水素、アルキル、フェニル

$R_2 = R_1$ に同じか、または-CO-(アルキル)または-CO-(フェニル))

によつて示されるジアミンは、Aと異り、ジアゾアミノ基を分子内転移せしめないから、ジアゾ化合物の安定化剤として応用される。

#### 実施例 3

次の構造式で示される化合物を合成する。



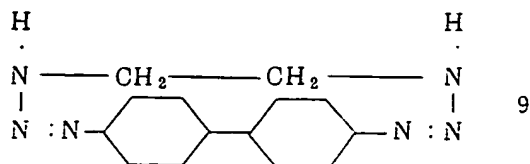
即ち、2-メチル-5-クロル-アニリン塩酸塩178部、濃塩酸200部をねり合わせ、熱湯2000部を加えて溶解し、氷水1000部、氷3000部を加えて、0℃-5℃にて69部亜硝酸ソーダの30%溶液でジアゾ化する。

一方、エチレンジアミン50部(89.3%工業

用品=67部)、氷水1000部、氷2000部にソーダ灰600部を30%水溶液として混合した液に-6℃±2℃にて上記のジアゾ化合物水溶液を約3時間かかつて加える。10℃以下にてジアゾ反応の消失するまで約3時間攪拌し、安定なジアゾアミノ化合物を高収率で得る事が出来る。このようにして得られた安定ジアゾアミノ化合物を実施例1で示した染色法と同様に高温染色し、ポリエステル繊維に美麗な赤色を濃染することが出来る。

#### 実施例 4

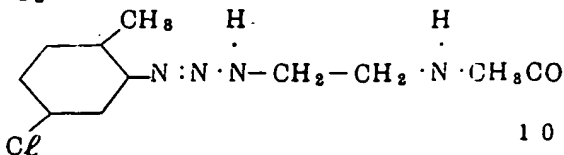
次の構造式で示される化合物を合成する。



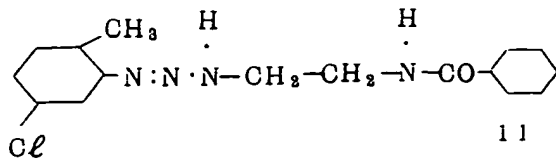
ベンジジン184部、濃塩酸500部、熱水3700部の溶液に60℃-70℃にて溶解し、氷4000部を加えて0℃とし、亜硝酸ソーダ138部を含む30%水溶液を加えてテトラゾ化する。一方エチレンジアミン60部に、ソーダ灰600部を含む30%水溶液に氷水5000部を加えて-3℃-0℃に保ちながら上記テトラゾ化合物水溶液を30分間以上かかつて加えれば、ジアゾアミノ化合物が析出して来る。ジアゾ化反応の消失まで10℃以下に保ち、反応が完結すれば、30分以上かかつて70℃とし、濾別、水洗、乾燥する。このようにして得られた安定ジアゾアミノ(またはテトラゾアミノ)化合物を、実施例1に示したと同様の染色方法により高温染色すると、ポリエステル繊維にガーネット色に濃染することが出来る。ベンジジンの代わりにジアニジン244部を用いると、ポリエステル繊維に濃青色を与え得るテトラジアミノ化合物が得られる。またトリジン212部、3,3'-ジクロルベンジジン262部等を同様に使用してそれぞれ相当する安定テトラジアミノ化合物を得ることが出来る。

#### 実施例 5

実施例3におけるエチレンジアミンの代わりにモノアセチルエチレンジアミン102部を用いて次に示す構造式の化合物を高収率で得ることが出来る。

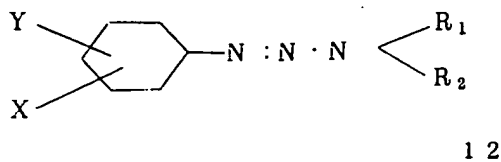


またモノベンゾイルエチレンジアミン 146部を用いて同様に次の構造の安定化ジアゾアミノ化合物 11 が得られる。



この 10, 11 は 8 と同じようにしてポリエステル繊維に染色され同様の赤色に濃染出来る。

C 脂肪アミン類 (下記一般式) を安定化剤として用いる例

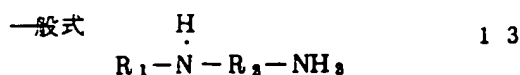


(ここに  $R_1, R_2$  = どちらか一方が水素、またはメチル、エチル、ブチル等の短鎖アルキル基、 $X, Y$  = 水素、メチル、ニトロ、ハロゲン、アルキル、アルコキシ)

#### 実施例 6

4-ニトロ-2-トルイジン 152部を濃塩酸 300部を含む熱湯 2000部に溶解し、氷 3000部を入れて 0℃ に保ち、亜硝酸ソーダ 69部を含む 30%水溶液を加えてジアゾ化し、0℃-3℃ で 1時間ジアゾ化を完了せしめる。ジエチルアミン 109部をソーダ灰 100部を含む 30%水溶液と共にし、氷 4000部を加えて 0℃以下に保ち、上記ジアゾ化合物水溶液を 2時間かけて 0℃-5℃ で加え後 10℃以下で約 3時間攪拌する。ジアゾ反応が消失し、ジアゾイミノ化合物が生成する。同様にジエチルアミンの代りに、等分子量以上のモノエチルアミン、ジメチルアミン、モノメチルアミン、n-ブチルアミン等を用いてそれぞれ相当する安定化ジアゾアミノ、ジアゾイミノ化合物を得ることが出来る。このようにして得られた化合物は実施例 1 で示したと同様の染色法により、ポリエステル繊維を高温染色し、輝くオレンジ色の濃色に染色することが出来る。また、4-ニトロ-2-トルイジンの代りに  $\alpha$ -ナフチルアミンを用いても同様の安定なジアゾイミノ化合物が得られ、これを染色に応用し、チョコレート色にポリエステル繊維を染色することが出来る。

#### D 分子内安定化による実施例

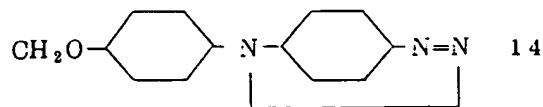


(ここに式中、 $R_1$  = フェニル、ナフチル、アルキル

$R_2$  = フェニレン、ナフチレン)

で示される化合物をジアゾ化せしめ、分子内において中央のイミノ基と安定なジアゾイミノ化合物を形成せしめることにより、合成繊維染色に適した安定ジアゾ化合物とすることが出来る。

#### 実施例 7



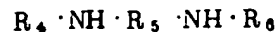
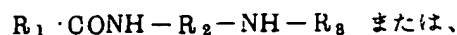
4-アミノ-4'-メトキシ・ジフェニル・アミン・ジアゾニウム・クロライド 262部を冷水 4000部に溶し、結晶酢酸ソーダ 350部、ソーダ灰 500部を加えて攪拌する。かくして黄褐色の沈殿が析出してから約 1時間反応せしめ、ジアゾ反応の消失をたしかめる後 50℃-60℃ に加温し、濾過、水洗する。上記 14 の化合物が 220部 (対理論収率 97.5%) 得られる。同様に等分子量の p-アミノジフェニルアミン、3-メトキシ-4-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム化合物より同様の方法によりそれぞれ相当する安定な分子内ジアゾイミノ化合物を高収率で得る事が出来る。

14 の化合物を実施例 1 と同様の方法によりポリエステル繊維 ルーズに高温染色し、堅牢な青色濃色染めが得られる。

以上の実施例の外、サーモゾル法により発色せしめることはさらに簡単で、この場合は、カップラーの選択範囲が広い為に、黄色、橙色、青色、黒色に至る色が自由に得られる。

#### 特許請求の範囲

1 水溶性基を有しない、次の一般式で表わされる置換ジアミン



(ここに、 $R_1, R_3, R_4, R_6$  は水素、フェニル、アルキル、ナフチル、 $R_2, R_5$  はフェニレン、アルキレンを表わす)を用いて安定化したジアゾアミノ化合物を、安定ジアゾ化合物として、カップラーと共に疎水性合成繊維に高温染色せしめることを特徴とする疎水性合成繊維の安定ジアゾアミノ化合物染色法。

#### 引用文献

- 特 公 昭 31-10338  
特 公 昭 35-931